

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ОКСИДНИХ СИСТЕМ

УДК 678.84

СТРУКТУРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕЗОПОРУВАТИХ КРЕМНЕЗЕМІВ З БІ- ТА ТРИФУНКЦІОНАЛЬНИМ ПОВЕРХНЕВИМ ШАРОМ

Ю.Л. Зуб, І.В. Мельник, Г.Р. Юрченко, О.К. Матковський, О.О. Чуйко

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03164 Київ-164, e-mail: zub@public.icyb.kiev.ua*

Темплатним методом синтезовано кремнеземи з бі- та трифункціональним поверхневим шаром, що містять метильні (арильні), тіольні та амінні групи. Одержані матеріали характеризуються неупорядкованою гексагональною структурою мезопор та черв'якоподібними сорбційними каналами. Ксерогелі мають здебільшого сферичну форму частинок завбільшки 0,5-2,5 мкм. Виявлено вплив природи груп поверхневого шару на текстурні характеристики синтезованих матеріалів.

Silica samples with bi- and trifunctional surface layer containing methyl (aryl), thiol and amine groups have been prepared by template method. The materials obtained are characterized by disordered hexagonal structure of mesopores and worm-like sorption channels. Xerogels particles have as a rule spherical form and size of 0,5–2,5 μm. The nature of surface layer groups has been found to effect on textural characteristics of materials synthesized.

Вступ

Мезопоруваті кремнеземи, що містять в поверхневому шарі функціональні групи органічного походження, одержують, як правило, двома шляхами - модифікацією поверхні вихідного кремнезему, одержаного темплатним синтезом (при цьому як модифікатори зазвичай використовуються хлор- або алкоксисилани) [1, 2] або функціоналізацією поверхні кремнезему під час одностадійного темплатного синтезу [3, 4]. Перший підхід широко використовувався для модифікації поверхні різних типів кремнеземів [5, 6] і його застосування щодо мезопоруватих кремнеземів не викликає ускладнень. Другий підхід вивчений недостатньо, однак є перспективним не лише через одностадійність, але й через можливість одночасного введення в поверхневий шар функціональних груп різної природи. В останньому випадку функціоналізовані мезопоруваті кремнеземи (ФМК) одержують з використанням багатокомпонентних (за алкоксисиланами) систем, у яких характер взаємодії силанів з темплатом у процесі структуроутворення може істотно відрізнятися від такого в однокомпонентній системі. Врахування цього чинника дуже важливе, тому що він може помітно впливати на структуру одержуваних матеріалів [7]. В даній роботі досліджено вплив природи функціональних груп (R') алкоксисиланів (RO)₃SiR', що використовуються в темплатному синтезі, на деякі структурні характеристики ФМК, які утворюються в таких складних системах.

Експериментальна частина

Синтез ФМК з моно- ($\equiv\text{SiCH}_3$; $\equiv\text{SiC}_6\text{H}_5$; $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$), бі- ($\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$) та трифункціональним ($\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2/\equiv\text{SiCH}_3$; $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2/\equiv\text{SiC}_6\text{H}_5$;

$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}\equiv\text{SiCH}_3$; $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}\equiv\text{SiC}_6\text{H}_5$) поверхневим шаром описано нами раніше [8]. Як темплат використовувався 1-додециламін $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$ (ДДА). Мольне співвідношення реагуючих компонентів було таким: 0,1 тетраетоксисилану (ТЕОС):0,02 $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ (сумарна кількість силанів):0,03 ДДА:(2,2–2,8) H_2O . Екстракція темплату здійснювалася киплячим метанолом [9]. Для порівняння синтезовано зразок з використанням лише ТЕОС; з однієї частини цього зразка темплат видалявся екстракцією метанолом, а з іншої – шляхом прожарювання зразка на повітрі (див. таблицю).

Дифрактограми зразків одержували на приладі Scintag XDS2000 з CuK_α випромінюванням. Сканування проводилось в межах 2θ 0,8–20,0° зі швидкістю 0,1°/хв. Одержані результати оброблялися за допомогою пакету програм DMS200 v3.43.

Електронно-мікроскопічні фотографії одержували за допомогою мікроскопів JEOL Superprobe 733 та JEOL JEM-2000 FXII (робоча напруга 350 кВ). В останньому випадку досліджувані матеріали диспергувалися в етанолі шляхом ультразвукової обробки, крапля суспензії наносилася на тонку вуглецеву сітку і після висихання досліджувалася в режимі просвічування.

Адсорбцію досліджували при 20°C у вакуумній установці [10], з використанням пружинних ваг типу Мак-Бена-Бакра (чутливість 1,9–2,8 мг/мм). Перед вимірами зразки вакуумувалися при 150°C до постійної маси. Повітря, розчинене у н-гексані, видалялося шляхом багаторазового заморожування-розморожування в процесі вакуумування. За ізотермами адсорбції розраховувалися питома поверхня (за ВЕТ, в межах P/P_s 0,05–0,35), та сорбційний об'єм і розмір пор (за ВІН) зразків [11].

Результати та їхнє обговорення

Особливістю синтезу зразків ФМК є відсутність гідротермальної обробки осадів, що утворилися в результаті реакції гідролітичної поліконденсації алкоксисиланів у присутності темплатуючих міцел ДДА [9]. Використані умови синтезу не дозволяють одержати ФМК у випадку дво- та трикомпонентних систем складу ТЕОС/АПТЕС, ТЕОС/ТМПЕД, ТЕОС/АПТЕС/МПТМС і ТЕОС/ТМПЕД/МПТМС (АПТЕС – 3-амінопропілтриетоксисилан $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$; ТМПЕД – N-[(3-триметоксисиліл)пропіл]етилендіамін $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)\text{NH}_2$; МПТМС – 3-меркаптопропілтриметоксисилан $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$). Використання замість АПТЕС (або ТМПЕД) біс[(3-триметоксисиліл)пропіл]аміну $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ (БТМПА) призводить до одержання зразка ФМК [8].

Таблиця. Структурно-адсорбційні характеристики синтезованих ФМК

Зразок	Склад поверхневого шару	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_c, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{эф}}, \text{ нм}$
1	-ОН	246	0,17	2,8
2	-ОН ($T_{\text{прож.}}=540^\circ\text{C}$)	1891 (550)	0,74 (0,36)	1,6 (2,5)
3	- CH_3	1370 (650)	0,78 (0,52)	2,3 (2,6)
4	- C_6H_5	812 (670)	0,55 (0,38)	2,7 (2,1)
5	-(CH_2) ₃ SH	287 (660)	0,20 (0,31)	2,8 (1,8)
6	=[(CH_2) ₃] ₂ NH/-(CH_2) ₃ SH	542 (490)	0,43 (0,48)	3,2 (3,0)
7	-(CH_2) ₃ NH ₂ /-(CH_2) ₃ SH/- CH_3	(450)	(0,24)	(2,1)
8	-(CH_2) ₃ NH ₂ /-(CH_2) ₃ SH/- C_6H_5	(520)	(0,24)	(1,8)
9	=[(CH_2) ₃] ₂ NH/-(CH_2) ₃ SH/- CH_3	516 (620)	0,33 (0,37)	2,6 (2,3)
10	=[(CH_2) ₃] ₂ NH/-(CH_2) ₃ SH/- C_6H_5	516 (610)	0,34 (0,34)	2,6 (2,2)

Примітка: в дужках наведені значення, розраховані з ізотерм адсорбції азоту [8].

На рис. 1 представлені дифрактограми зразка з біфункціональним поверхневим шаром (до екстракції і після екстракції темплату), та зразків з трифункціональним шаром. Усі вони мають один рефлекс, що може свідчити про існування неупорядкованої гексагональної фази [12]. Особливістю дифрактограм деяких зразків, у більшості випадків – до екстракції темплату, є наявність в області 2θ 10-15° широкого розмитого рефлексу, пов'язаного з незначною домішкою аморфного кремнезему [13]. Відносна інтенсивність цього гало стає, як правило, меншою у випадку зразків, оброблених киплячим метанолом для видалення ДДА.

Мікрофотографії зразків 2, 6 та 10 (рис. 2), одержані за допомогою просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ), підтверджують існування в цих зразках неупорядкованої мезопоруватої структури, близької до гексагональної. При цьому найбільша структурна упорядкованість спостерігається для зразка 2, що був одержаний прожарюванням при 540°C [8]. Ці мікрофотографії відповідають поруватим матеріалів з черв'якоподібними каналами [14–17]. Частинки синтезованих ФМК мають сферичну форму; для зразка 2 їхній діаметр складає 1,4–1,5 мкм, а для зразків 6 і 10 - в межах 0,5–1,0 мкм. Зразки 6 і 10 містять також частинки іншої форми, які можна віднести до аморфного кремнезему. Утворення сферичних частинок взагалі характерне для ФМК, що підтверджується мікрофотографіями, одержаними за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) (рис. 3); при цьому розміри частинок, визначені за допомогою СЕМ та ПЕМ, практично збігаються. Погано сформовані сферичні частинки спостерігаються лише для зразка 6 (рис. 3). Можливо, це пов'язано з напругами, що виникають у цій системі при формуванні мезофаз у процесі темплатного синтезу і (або) відмиванні темплату метанолом, а також із здатністю аміновмісного силану $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$ до утворення аротичних структур.

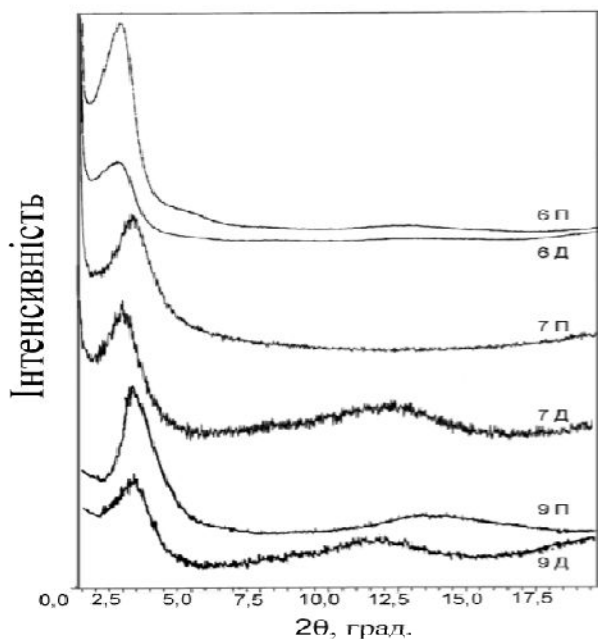


Рис. 1. Дифрактограми зразків 6, 7 та 9 до (Д) та після (П) видалення темплату.

Безсумнівно, введення в реакційну суміш додатково алкоксисиланів, що містять метильну або фенільну групи, створює сприятливі умови для утворення мезофаз. Підтвердженням цього є утворення і збереження після екстракції темплату мезопоруватої структури у зразків, одержаних із чотирикомпонентних систем (рис. 1, зразки 7 і 9). Введення алкоксисилану з гідрофобною метильною (чи фенільною) функціональною групою впливає на взаємодію темплату з іншими функціональними групами (R') триалкоксисиланів та на взаємодію триалкоксисиланів між собою.

На рис. 4 наведено ізоТЕРМИ адсорбції і десорбції *n*-гексану для ряду одержаних зразків. Як видно, для більшості зразків вони належать до I типу за класифікацією ІЮПАК [11] і мають зворотній характер. Таким чином, використання ДДА як темплату та описаних у [8] умов синтезу не веде до утворення класичних мезопоруватих кремнеземів типу МСМ-41 – ізоТЕРМИ адсорбції синтезованих зразків належать до ленгмюрівського типу й в області відносних тисків 0,35–0,45 не мають сходинки, характерної для упорядкованих мезопоруватих структур; лише для зразка 6 ізоТЕРМА Близька до IV типу [11]. Аналогічний характер мають ізоТЕРМИ адсорбції азоту [8].

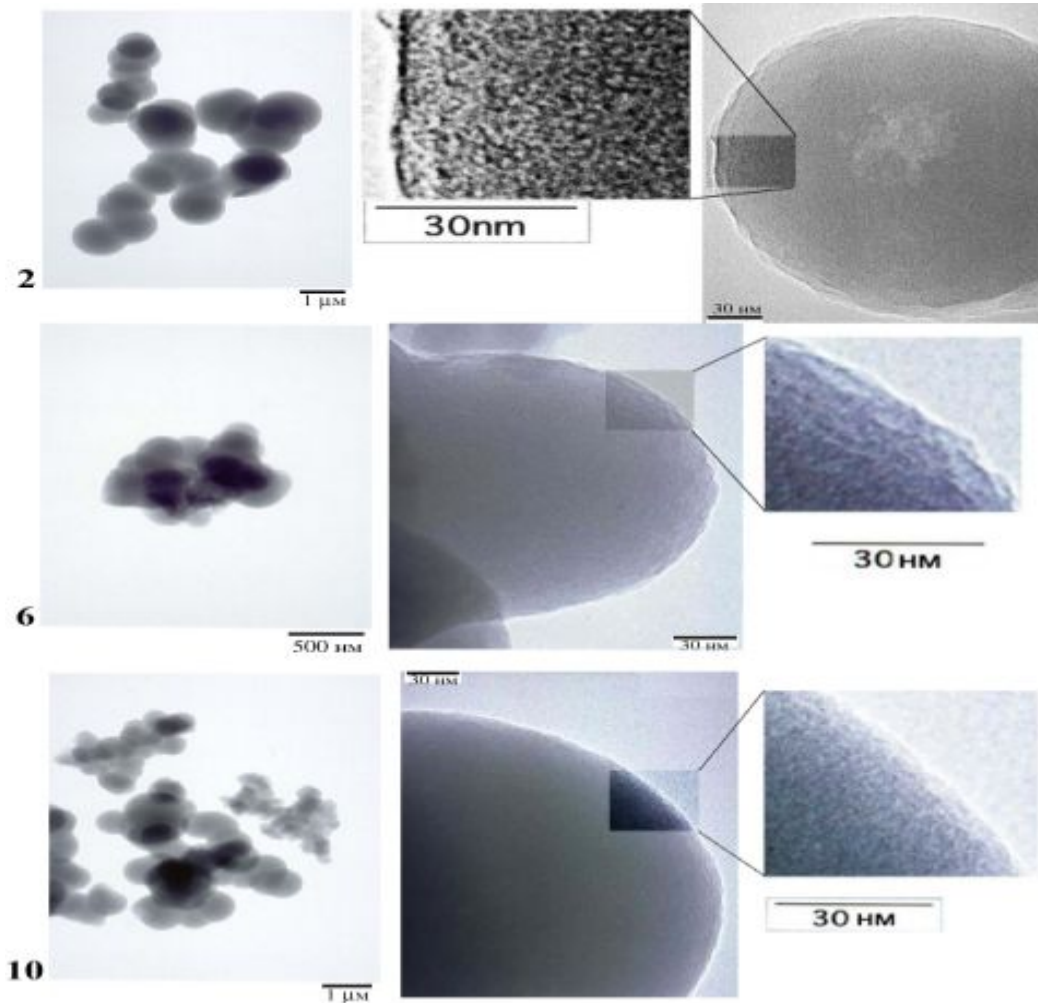


Рис. 2. Мікрофотографії зразків 2 ,6 та 10, записані у просвічуючому режимі (ПЕМ).

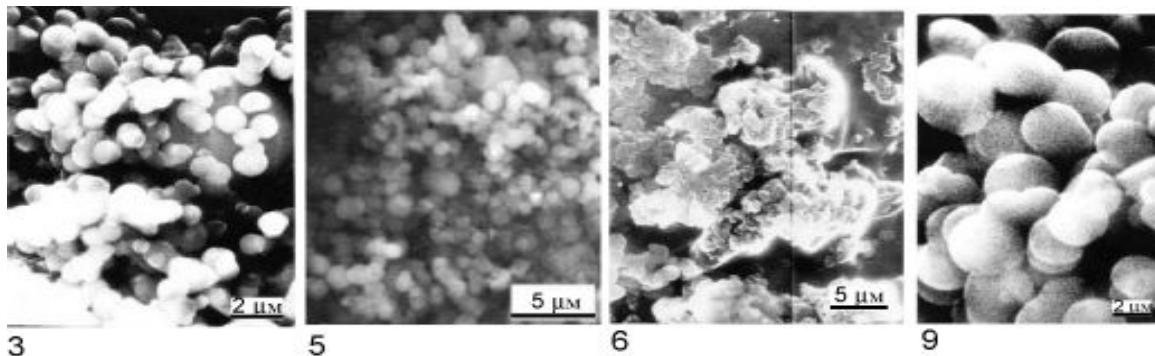


Рис. 3. Мікрофотографії зразків 3, 5, 6 та 9, записані у скануючому режимі (СЕМ).

Обчислення з ізотерм адсорбції *n*-гексану на зразках 2-4 величин питомої поверхні дає аномально високі значення – вони, як правило, вище (іноді – у декілька разів), від величин, обчислених з ізотерм адсорбції азоту (таблиця). Якщо взяти до уваги появу гідрофобності у мезопоруватого кремнезему, з якого темплат вилучено термічним шляхом (зразок 2), то можна припустити, що саме гідрофобність поверхневого шару веде до полімолекулярної адсорбції *n*-гексану вже при низьких відносних тисках. Можна очікувати, що протилежний ефект – підвищення гідрофільності поверхневого шару в результаті появи в ньому тіольних груп (зразок 5) – призведе до меншого значення питомої поверхні в порівнянні з обчисленим за ізотермою адсорбції азоту. У випадку зразків 6, 9 і 10 текстурні характеристики, одержані з використанням ізотерм адсорбції азоту і *n*-гексану, досить близькі. Таким чином, структурно-адсорбційні характеристики ФМК, обчислені з ізотерм адсорбції *n*-гексану, вимагають критичного ставлення: їх необхідно порівнювати з текстурними характеристиками, одержаними з ізотерм адсорбції азоту або аргону.

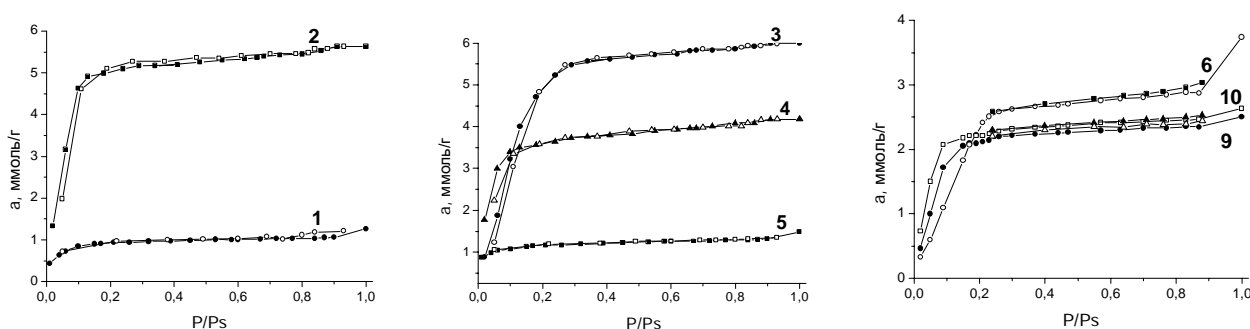


Рис. 4. Ізотерми адсорбції *n*-гексану на зразках 1-6 та 9, 10.

Аналіз структурно-адсорбційних параметрів дозволяє зробити такі висновки. ФМК з монофункціональним поверхневим шаром практично завжди мають дещо більшу питому поверхню, ніж з бі- та трифункціональним. За тих самих умов синтезу введення більших за розмірами функціональних груп (наприклад, фенільних замість метильних) веде, як правило, до зменшення сорбційного об'єму пор і їхнього ефективного розміру при збереженні величини питомої поверхні. Аналогічна ситуація спостерігається при зростанні функціональності поверхневого шару. Так, введення як метильної, так і фенільної групи викликає – при незначному зростанні питомої поверхні – зменшення сорбційного об'єму пор і їхніх розмірів у зразків 9 і 10, що мають трифункціональний поверхневий шар, у порівнянні зі зразком 6, що має біфункціональний поверхневий шар. Таким чином, при синтезі мезопоруватих кремнеземів з складним поверхневим шаром необхідно брати до уваги, що сорбційний об'єм пор і їхній розмір буде визначатися не лише природою і геометричними розмірами темплатів, а також геометричними розмірами функціональних груп.

Автори вдячні Н. Honda (Tsukuba Research Laboratory, Sumitomo Chemical Co.) за допомогу в проведенні досліджень методом ПЕМ. Робота частково підтримана грантом НАТО за програмою „Наука заради миру” (SfP-978006).

Література

1. Stein A., Melde B.J. and Schroder R.C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates – nanoscopic reactors coming of age // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12, N 19. – P.1403-1419.
2. Moller K. and Bein T. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – P.2950-2963.

3. Fowler C.E., Burkett S.L., and Mann S. Synthesis and characterization of ordered organosilica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture // *Chem. Commun.* – 1997. – P.1769-1770.
4. Organically modified hexagonal mesoporous silicas (HMS) – remarkable effect of preparation solvent on physical and chemical properties / D.J. Macquarrie, D.B. Jackson, S. Tailland and K.A. Utting // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – P.1843 – 1849.
5. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface.* - Amsterdam: Elsevier, 1995. - 550 p.
6. Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов. - Харьков: Фолио, 1997. – 136 с.
7. Molecular Assembly in Ordered Mesoporosity: A new class of highly functional nanoscale materials/ J. Liu, Y. Shin, Z. Nie, J.H. Chang, L.-Q. Wang, G.E. Fryxell, W.D. Samuels, G.J. Exarhos // *J. Phys. Chem.* – 2000. – V. 104. – P.8328–8339.
8. Polyfunctionalized silica adsorbents obtained by using dodecylamine as template / Mel'nyk (Seredyuk) I.V., Zub Yu.L., Chuiko A.A., Jaroniec M., Mann S. // *Nanoporous Materials III* (A. Sayari, M. Jaroniec, Eds.). – Amsterdam: Elsevier, 2002. – P.205–212.
9. Polyfunctionalised surfactant-templated adsorbents with high specific surface areas / Zub Y.L., Seredyuk I.V., Chuiko A.A., Jaroniec M., Jones M.O., Parish R.V. and Mann S. // *Mendeleev Commun.* – 2001. – V. 11, N 6. – P.208-210.
10. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии /Под ред. Ю.С. Никитина, Р.С. Петровой. - М.: Изд-во МГУ. – 1990. – 318 с.
11. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology, and Application.* - Academic Press, 1999. – 467 p.
12. Chen C.-Y., Xiao S.-Q. and Davis M.E. / *Studies on ordered mesoporous materials III. Comparison of MCM-41 to mesoporous materials derived from kanemite* // *Microporous Mater.* – 1995. – V. 4. – P.1–20.
13. De Juan F. and Ruiz-Hitzky E. / *Selective functionalization of mesoporous silica* // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 20. – P.430–432.
14. Brown J., Mercier L., Pinnavaia T.J. Selective adsorption of Hg^{2+} by thiolfunctionalized nanoporous silica // *Chem. Commun.* – 1999. – P.67–70.
15. Mercier L. and Pinnavaia T.J. Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecules // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P.188–196.
16. Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks / B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, and A. Stein // *Chem. Mater.* – 1999. - V. 11. – P.3302–3308.
17. Bagshaw S.A., Prouzet E. and Pinnavaia T.J. Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants // *Science.* – 1995. – V. 269. – P.1242–1244.